

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



07 MAR 2005



(43) 国際公開日  
2004年5月13日 (13.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/040046 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C30B 29/22, H01L 39/24

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013887

(22) 国際出願日: 2003年10月29日 (29.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2002-318477  
2002年10月31日 (31.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府 大阪市 中

央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP). 財団法人国際超電導産業技術研究センター (INTERNATIONAL SUPERCONDUCTIVITY TECHNOLOGY CENTER, THE JURIDICAL FOUNDATION) [JP/JP]; 〒105-0004 東京都港区新橋5丁目34番3号 栄進開発ビル6階 Tokyo (JP).

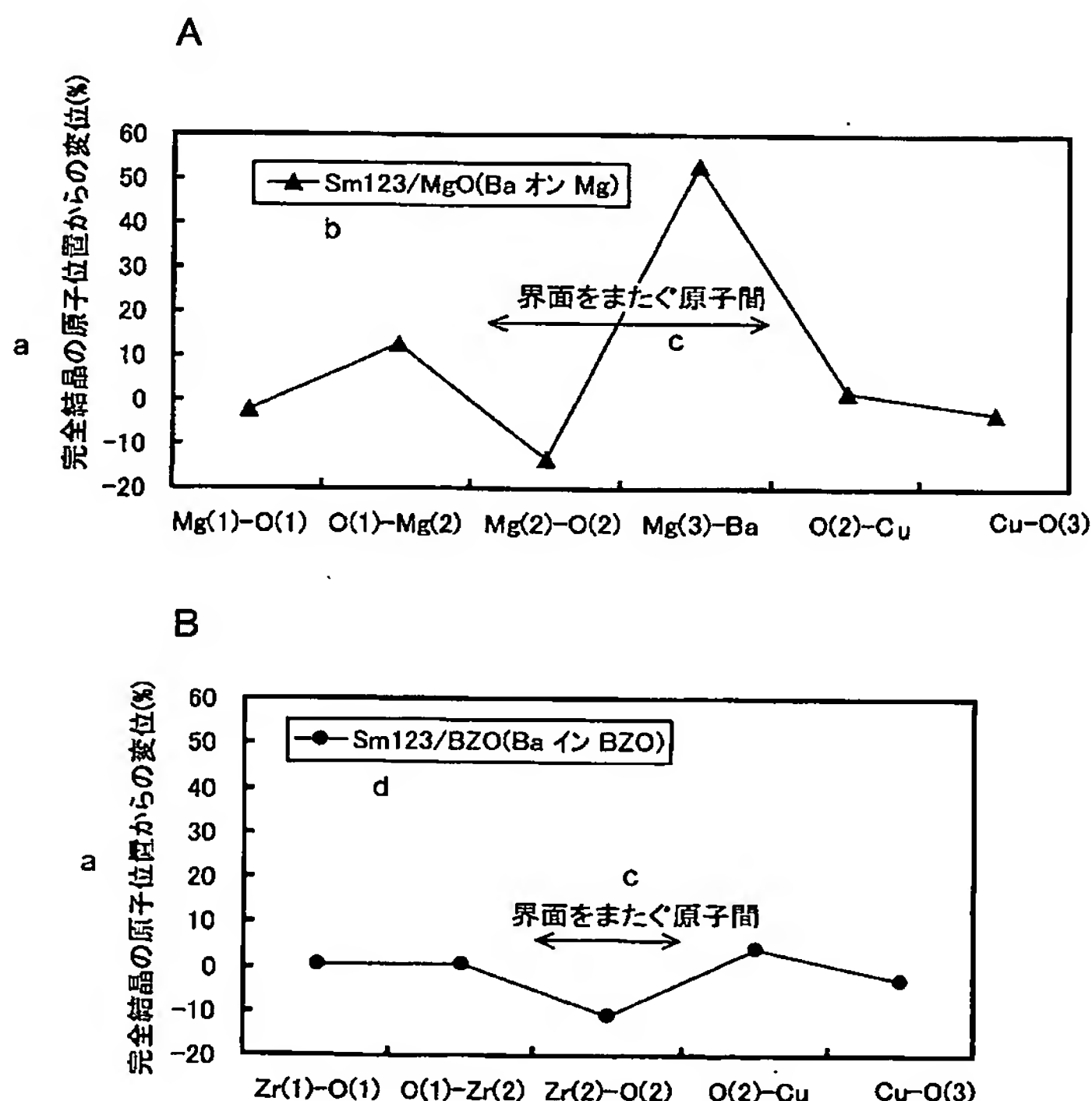
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長谷川 勝哉 (HASEGAWA, Katsuya) [JP/JP]; 〒135-0062 東京都江東区東雲1丁目10番13号 財団法人国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所内 Tokyo (JP). 和泉 輝郎 (IZUMI, Teruo) [JP/JP]; 〒135-0062 東京都江東区東雲1丁目10番13号 財団法人国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所内 Tokyo (JP). 塩原 融 (SHIOHARA, Yuh) [JP/JP]; 〒135-0062 東京都江東区東雲1丁目10番13号 財団法人国際超電導産

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING THIN FILM ON BASIC MATERIAL THROUGH INTERMEDIATE LAYER

(54) 発明の名称: 基材上に中間層を介して薄膜を形成する方法



a...DISPLACEMENT FROM ATOMIC POSITION OF PERFECT CRYSTAL (%)  
b...Sm123/MgO(Ba ON Mg)  
c...BETWEEN ATOMS STRADDLING INTERFACE  
d...Sm123/BZO(Ba IN BZO)

(57) Abstract: A technology for forming a thin film of good quality on a basic material through an intermediate layer. The technology is applied preferably to the formation of a high-temperature superconducting oxide thin film being employed in a superconducting wire material or a superconducting device. The method for forming a thin film on a basic material through an intermediate layer is characterized by comprising a process for calculating the energy  $E_a$  on the interface A between the basic material and the intermediate layer, the energy  $E_b$  on the interface B between the intermediate layer and the thin film, and the energy  $E_c$  on the interface C between the basic material and the thin film under a state where the intermediate layer does not exist, and a process for selecting an intermediate layer material satisfying the conditions  $E_a < E_c$  and  $E_b < E_c$ .

[続葉有]



業技術研究センター 超電導工学研究所内 Tokyo (JP). 菅原 義弘 (SUGAWARA, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒456-8587 愛知県 名古屋市 熱田区 六野二丁目4番1号 財団法人 ファインセラミックスセンター内 Aichi (JP). 平山 司 (HIRAYAMA, Tsukasa) [JP/JP]; 〒456-8587 愛知県 名古屋市 熱田区 六野二丁目4番1号 財団法人 ファインセラミックスセンター内 Aichi (JP). 大場 史康 (OBA, Fumiyasu) [JP/JP]; 〒113-8656 東京都 文京区 弥生2-11-16 東京大学工学部附属総合試験所内 Tokyo (JP). 幾原 雄一 (IKUHARA, Yuichi) [JP/JP]; 〒113-8656 東京都 文京区 弥生2-11-16 東京大学工学部附属総合試験所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 深見 久郎, 外 (FUKAMI, Hisao et al.); 〒530-0054 大阪府 大阪市 北区南森町2丁目1番29号 三井住友銀行南森町ビル 深見特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、基材上に中間層を介して良質の薄膜を形成する技術に関する。このような成膜技術は、たとえば超電導線材や超電導デバイスなどに利用可能な酸化物高温超電導体薄膜の形成に好ましく応用され得るものである。

本発明は、基材上に中間層を介して薄膜を形成する方法において、その基材と中間層との界面Aの界面エネルギー  $E_a$  および中間層と薄膜との界面Bの界面エネルギー  $E_b$  を算出し、中間層が存在しない状態における基材と薄膜との界面Cの界面エネルギー  $E_c$  を算出し、そして  $E_a < E_c$  かつ  $E_b < E_c$  の条件を満たす中間層材料を選択することを特徴としている。

## 明細書

## 基材上に中間層を介して薄膜を形成する方法

## 5 技術分野

本発明は、基材上に中間層を介して良質の薄膜を形成する技術に関する。このような成膜技術は、たとえば超電導線材や超電導デバイスなどに利用可能な酸化物高温超電導体薄膜の形成に好ましく応用され得るものである。

## 10 背景技術

酸化物高温超電導体は、その臨界温度が液体窒素温度より高く、極低温の液体ヘリウム温度を必要としないことから、超電導マグネット、超電導ケーブル、および超電導デバイスなどへの実用的応用が期待されている。そして、酸化物高温超電導体に関して、種々の研究が進められている。

- 15 酸化物高温超電導体の利用形態としては、高い臨界電流密度を示すことや大面積化が可能なことから、超電導体薄膜が注目されている。しかし、酸化物高温超電導体薄膜を形成するためには、その薄膜を支持するための強度などを備えた基材を用いることが必要である。そのような基材上において、酸化物高温超電導体の単結晶性薄膜をエピタキシャル成長で形成することによってはじめて高い臨界電流密度が得られる。すなわち、高い臨界電流密度を示す酸化物高温超電導体薄膜を形成するためには、その薄膜のエピタキシャル成長に適した基材を選択することが重要である。

- 20 基材として単結晶基板を用いる場合に、従来の基板選択方法では、基板とその上の薄膜との格子定数差の小さいことが主として考慮されている（Solid State Commu. , Vol. 98, 1996, pp. 157-161 参照）。また、基材上に中間層を介して薄膜を形成する場合においても、従来の中間層の選択方法では、中間層とその上の薄膜との格子定数差の小さいことが重要視されている（Physica C, Vol. 357-360, 2001, pp. 1358-1360 参照）。

上述のように、基板とその上にエピタキシャル成長させられる薄膜との間において、一般に格子定数差は小さいほうが好ましい。しかしながら、形成されるべき目的薄膜に対して大きな格子定数差を有する材料であっても、高強度、高い結晶配向性、低コスト、および低誘電率などの観点から、その薄膜形成のための基材として利用することが望まれる場合がある。たとえば、RE 1 2 3の薄膜を成長させるための基材としてMgOを用いることが望まれる場合がある。そのような場合、RE 1 2 3とMgOとの間の大きな格子定数差にかかわらず、基材上に高品質の目的薄膜を成長させることが必要となる。なお、本願明細書において、RE 1 2 3は希土類酸化物超電導体である $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-y}$ を表わし、REはSm、Y、およびNdなどの少なくとも1種以上の希土類元素を表わしている。

基材と形成されるべき目的薄膜との間に大きな格子定数差が存在する場合、上述のように、基材と薄膜との間に中間層を挿入することが一般に試みられる。そのような中間層の材料を選択する場合、従来では界面における格子定数差が主として考慮されるだけである。しかし、中間層の材料の選択によって薄膜と中間層との格子整合性を良好にした場合には、その中間層と基材との格子整合性が悪くなる。逆に、中間層と基材との格子整合性を良好にした場合には、薄膜と中間層との格子整合性が悪くなって、中間層を挿入する意味が無くなってしまうと考えられる。このように、中間層の材料の選択に関して、格子定数差のみを考慮するのでは不十分であると考えられる。

#### 発明の開示

上述のような従来技術の状況に鑑み、本発明は、基材上に中間層を介して目的薄膜を形成する場合に、より適切な中間層材料の選択を可能にして、より良質の薄膜を形成し得る方法を提供することを目的としている。

本発明によれば、基材上に中間層を介して薄膜を形成する方法において、その基材と中間層との界面Aの界面エネルギー $E_a$ および中間層と薄膜との界面Bの界面エネルギー $E_b$ を算出し、中間層が存在しない状態における基材と薄膜との界面Cの界面エネルギー $E_c$ を算出し、そして $E_a < E_c$ かつ $E_b < E_c$ の条件



を満たす中間層材料を選択することを特徴としている。

5      なお、界面エネルギー  $E_a$  と  $E_b$  のいずれもが、 $2 \text{ J/m}^2$  以下であることが好ましい。界面エネルギー  $E_a$ 、 $E_b$ 、および  $E_c$  の各々は、界面を含む結晶のエネルギー  $E_d$  と構成元素の化学ポテンシャルを考慮した完全結晶のエネルギー  $E_p$  とを第一原理計算バンド法によって算出した後に、 $E_d - E_p$  として算出され得る。

10      また、界面 A と B の少なくとも一方において、その界面の両側の物質は共通して含む特定の原子層をその界面において共有し、これによってその界面エネルギーが低減されることが好ましい。さらに、界面 A と B の少なくとも一方において、界面 C に比べて小さい結晶格子定数差を有することによって、その界面エネルギーが低下させられ得る。

15      中間層材料は 2 種以上の原子層を含む積層結晶構造を有する酸化物であって、それらの原子層の一種は界面エネルギー  $E_c$  に比べて界面エネルギー  $E_a$  を低下させる原子層であり、原子層の他の一種は界面エネルギー  $E_c$  に比べて界面エネルギー  $E_b$  を低下させる原子層であることが好ましい。また、中間層材料は、ペロブスカイト型の結晶構造を有することが好ましい。

20      中間層材料の酸化物が金属イオンを囲む酸素イオンで形成される配位多面体を含んでいるとみなすときに、界面 A と B の少なくとも一方の界面において、それらの酸素イオンがその界面の他方の物質とも結合していることが好ましい。

25      基材は、岩塩型の結晶構造を有することが好ましい。基材は  $\text{MgO}$  であって、中間層材料が  $\text{BaZrO}_3$  であり、そして薄膜は  $\text{RE123}$  であることが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

25      図 1 A は  $\text{Sm123/MgO}$  界面 ( $\text{Ba}$  on  $\text{Mg}$  の場合) の格子模型図であって緩和前の状態を表わし、図 1 B は緩和後の状態を表わしている。

図 2 A は  $\text{Sm123/BZO}$  界面の格子模型図であって緩和前の状態を表わし、図 2 B は緩和後の状態を表わしている。

図 3 A は完全結晶における原子位置からの変位量を表わすグラフであって  $\text{Sm}$

1 2 3 / MgO 界面 (Ba on Mg の場合) の場合を表わし、図 3 B は Sm 1 2 3 / BZO 界面の場合を表わしている。

#### 発明を実施するための最良の形態

- 5      本発明者らは、MgO 単結晶基材 (または基板傾斜法により面内配向性が付与された MgO 単結晶性膜基材 : 特開平 7 - 2 9 1 6 2 6 号公報参照) と Sm 1 2 3 薄膜とに関して、中間層として BZO (本明細書において BaZrO<sub>3</sub> を BZO と略記する) を挿入することによって、Sm 1 2 3 膜の面内結晶配向性を改善し得る効果があることを見出した。そして、その効果の要因は、それらの物質の
- 10      結晶構造を基にして、異種物質間の界面エネルギーの概念を導入することによって説明できることを示唆した (日本金属学会誌第 6 6 巻 (2 0 0 2) 第 3 2 0 - 3 2 8 頁参照)。

また、本発明者らは、エピタキシャル成長させた Sm 1 2 3 / BZO 界面においては、その界面の両側の物質に共通して含まれる BaO 原子層がその界面で両物質に共有される可能性があることを示唆した。そして、界面がその両側の物質に共通の原子層からなるとき、界面エネルギーのうちの化学的な項が低下し、エ

15      ピタキシー性が向上するものと考えられる。

しかしながら、これまでの分析は定性的な議論にとどまっていたので、数ある中間層材料の中から有望な候補材料を選択する方法として一般化されるには至っていない。すなわち、異種物質間の界面における界面エネルギーについて従来では定量化することができず、日本金属学会誌第 6 6 巻 (2 0 0 2) 第 3 2 0 - 3 2 8 頁に示された Sm 1 2 3 / BZO / MgO の材料系の界面についてのみ、界面エネルギーの大小関係の可能性を指摘することができたに過ぎない。また、本発明者らの知る限りでは、高温超電導体のような複雑な構造の物質を含む異種界面について、その界面エネルギーを定量化した報告例は今までに存在しない。そ

20      もそも、このような物質系において中間層として BZO を選択した理由は、その BZO が反応性の非常に高い Ba - Cu - O 融液に対して安定だからであり (特開 2 0 0 0 - 2 9 9 0 2 6 号公報参照)、BZO の中間層を選択した時点ではその中間層上で RE 1 2 3 膜のエピタキシャル成長が可能かどうかさえ不明であっ

25

た。

本発明においては、界面エネルギーの算出方法として第一原理計算バンド法を用い、複雑な物質系においても界面エネルギーを定量化できることが見出された。その界面エネルギーの計算結果は日本金属学会誌第66巻（2002）第320  
5 ー328頁に示された実験結果と符合することが分かり、その界面においては単体の結晶構造における各原子の理想位置からの変位が生じていて、この変位の程度と界面エネルギーの大小関係とが相関のあることが分かった。このことは、S  
m 1 2 3 / B Z O / M g O の物質系についての実験結果を説明し得るのみならず、今後の未知の界面を設定する場合においても、その界面エネルギーを算出することによって有望な中間層材料の候補をあらかじめ選択できることを意味する。す  
10 なわち、本発明は、複数物質を含む積層構造を設計する際に、良質の積層構造を得るための非常に有効な手段を提供し得るものである。

＜第一原理計算による界面エネルギーの算出＞

（第一原理計算バンド法）

15 用いた手法は、第一原理計算のうちで固体の問題の取り扱いに適したバンド計算法と呼ばれるものであり、次のような特徴（a）－（d）がある（この方法についての解説として、2001年日本金属学会セミナー、テキスト「パソコンで学ぶ材料工学」第21－31頁参照）。

20 （a） 計算法に必要な情報は原子番号と初期の原子位置（結晶構造）であり、実験値や経験的なパラメータは不要である。

（b） 計算の過程としては、構成原子の位置変化、電子状態、およびエネルギーの計算を繰り返し、系のエネルギーが最小になるように構造を最適化する。

（c） 得られる結果は、原子配置、格子定数、生成エンタルピー、界面の構造、界面エネルギー、および電子状態などである。

25 （d） 計算法の制約として、絶対零度、周期的境界条件、および単位セル内の原子の個数が100個程度までの制限がある。

計算結果の妥当性は、実験値があるものについては、適宜に実験値と計算値とを比較してチェックすることができる。本発明をなすに際して、界面の問題に進む前に単体の完全結晶について計算し、その結果を実験値と照合した。S m 1 2

3、BZO、およびMgOのいずれについても、格子定数の計算結果は1%程度以内の相違で実験値と一致した。また、複雑な結晶構造を有するSm123において、その原子配置（BaやCuが同じ原子層をなすOと同一平面上にはないような単位格子内での各原子の位置座標）も2%程度以内の相違で実験値（Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, 1995, pp. 6031-6035参照）と一致した。以上のように、単体の完全結晶についての計算結果を得ることができる。次に、界面を含む系の取り扱いについて説明する。

（界面モデルの設定）

10 界面の計算のためには、まず対象とする界面の原子構造をモデル化する必要がある。単体の完全結晶であれば、結晶構造の基本単位格子を用いればよいが、界面の場合は基本単位格子を拡張したセル（スーパーセル）を構築する。この時、周期的境界条件、および単位セル内の原子の個数が100個程度まで（解析に用いる計算機の実力の範囲内）という前述の制約（d）があるので、次のような工夫を要した。

15 すなわち、Sm123はMgOとBZOのいずれに対する境界面内においても8%程度の格子定数差を有しているので、Sm123の格子定数をMgOまたはBZOに合わせるという操作を行った（より具体的には、Sm123格子のa軸長を約8%伸ばして構造の最適化を行った）。これによって、界面に平行な方向では、単体の単位格子と同じ原子数で周期的境界条件を課すことができる。界面  
20 に垂直な方向では、計算時間が短縮できるように上下方向に対称な二つの界面を含む構造を採用し、それら二つの界面の相互作用が少なくなるように、中央の単体物質層に数原子層分の厚さを持たせた。これによって、セル内の原子の個数を100個程度に収めることができる。

もし、各物質の格子定数をそのまま使うとした場合には、格子定数差から見積  
25 もって、界面に平行な方向に各物質の格子が共通の周期を持つまでには単位格子の12-13個程度が必要となる。この時、スーパーセル内の原子の個数としては、周期の増大分の二乗である150倍程度にまで増加することになるので、非常に大きな計算機が必要となって実用的でなくなる。上述のように、計算の過程において界面で各物質間の格子定数を合わせているので、計算は実質的にSm1



2 3 / B Z O / M g O 物質系の界面エネルギーのうちの化学的な項の算出と見なすことができる。換言すれば、界面エネルギーを幾何学的な項と化学的な項に分けて考えることによって、各物質間の格子定数差の大きな系についての解析を進めることが可能となる。

- 5 界面エネルギーに関しては、その界面の両側の物質中における終端の原子面構造が重要となる。S m 1 2 3 の単位格子は6つの原子層からなるので、M g O に接する原子層は6通りの可能性がある。それらのすべての場合について計算することも可能であるが、本実施形態では類似の系である Y 1 2 3 / M g O 界面の Y 1 2 3 側の終端が B a O 面であるという断面 T E M (透過型電子顕微鏡) 観察の報告 (The Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, 2001, pp.729-732, The Japan Institute of Metals 参照) を参考にして、次の積層順序の格子構造を採用した (なお、+記号は設定された界面を表わしている)。

- 15 S m 1 2 3 / M g O に関して: バルク (M g O) - M g O 面 + B a O 面 - C u O 面 - B a O 面 - バルク (S m 1 2 3)、  
S m 1 2 3 / B Z O に関して: バルク (B Z O) - Z r O<sub>2</sub> 面 + B a O 面 - C u O 面 - B a O 面 - バルク (S m 1 2 3)。

- 20 R E 1 2 3 中の同じ B a O 面でも積層構造では2通りの場合があるが、本実施形態では B a O の直上が C u O 鎖面である方を用いた。また、S m 1 2 3 / B Z O 界面では B Z O 側の終端として Z r O<sub>2</sub> 面を選択することによって、S m 1 2 3 の下地だけを M g O または B Z O に変化させた場合の界面エネルギーについて比較評価することができると考えた。S m 1 2 3 側の終端である B a O 面の原子配置に関しては、界面内で 1 / 2 格子だけずらして、B a が M g の直上に有る場合 (B a on M g と表示する) と B a が O の直上にある場合 (B a on O と表示する) の2種類を計算した。S m 1 2 3 / B Z O 界面では、S m 1 2 3 の終端面中の B a が下地の B Z O 内部の B a と同じ軸上にある場合 (B a in B Z O と表示する) が設定された。界面の間隔は M g O または B Z O の格子面間隔 (格子定数の半分の約 0.21 nm) を初期値として用いた。このようにして構築した界面を含むスーパーセルが、図 1 A と図 2 A に示されている。図 1 A が S m 1 2 3

／MgO界面（Ba on Mgの場合）を表わし、図2AがSm123／BaZrO界面を表わしている。

（必要な式の導入）

5 界面エネルギーは、熱力学において「界面が存在することによる過剰エネルギー」として定義される。そして、界面を格子欠陥の一種と見れば、界面エネルギーは欠陥の形成エネルギー $E_f$ に関する次の一般式（1）で表すことができる。

$$E_f = E_d - E_p \quad (1)$$

ここで、 $E_d$ は欠陥を含む結晶のエネルギーを表わし、 $E_p$ は完全結晶のエネルギーを表わす。 $E_d$ の計算には、基本単位格子を拡張したセル（スーパーセル）  
10 が用いられる。本実施形態のような化合物の異種界面では、以下に示すように、界面エネルギーの計算に化学ポテンシャル $\mu$ の情報が必要となる。

純物質の場合は、 $n$ を構成原子の個数として、

$$E_p = \mu n \quad (2)$$

と表され、 $E_p$ を計算することにより、一原子当たりのエネルギーとして $\mu$ が求められる。他方、化合物の場合は、成分 $i$ についての化学ポテンシャル $\mu_i$ と原子個数 $n_i$ から、  
15

$$E_p = \sum \mu_i n_i \quad (3)$$

と表され、 $\mu_i$ は組成元素に依存した変数となる。

本実施形態の計算モデルのうちで、Sm123／MgO界面の場合、式（1）  
20 は次のように展開することができる。

$$E_f = 1/2 \{ E_d - \sum \mu_i n_i \} \quad (4)$$

$$= 1/2 \{ E_{\text{SmBa4Cu4Mg10O18}} - (\mu_{\text{Sm}} + 4\mu_{\text{Ba}} + 4\mu_{\text{Cu}} + 10\mu_{\text{Mg}} + 18\mu_{\text{O}}) \} \quad (5)$$

$$= 1/2 \{ E_{\text{SmBa4Cu4Mg10O18}} - E_{\text{SmBa2Cu3O6}} - 10E_{\text{MgO}} - (\mu_{\text{Cu}} + 2\mu_{\text{Ba}} + 2\mu_{\text{O}}) \} \quad (6)$$

25

上式（4）－（6）において、スーパーセル内に2個の界面を含むので、係数1／2が掛けられている。

式（5）では熱平衡条件にある複数の相中に存在する同じ種類の元素は同じ化学ポテンシャルを有すること、すなわち、

$$\mu_0 = \mu_0 \text{ in Sm 1 2 3} = \mu_0 \text{ in Mg O} \quad (7)$$

の関係が用いられている。また、式(6)は、次式(8)と(9)

$$\mu_{\text{Sm}} + 2 \mu_{\text{Ba}} + 3 \mu_{\text{Cu}} + 6 \mu_0 = \mu_{\text{SmBa2Cu3O6}} = E_{\text{SmBa2Cu3O6}} \quad (8)$$

$$\mu_{\text{Mg}} + \mu_0 = \mu_{\text{MgO}} = 10 E_{\text{MgO}} \quad (9)$$

5 5 の関係を使って整理されている。

式(6)において、第1項、第2項、および第3項はそれぞれ第一原理バンド計算法によって求められるが、第4項の化学ポテンシャルに関する未知数が残る。この第4項は、たとえスーパーセルにおいてSm 1 2 3の層数を増やしたとしても界面の過剰なエネルギー項として常に残るものであり、界面エネルギーの算出に重要な項である。 $\mu_{\text{Cu}}$ 、 $\mu_{\text{Ba}}$ 、および $\mu_0$ の範囲を求めるためには、さらに熱平衡条件として、

$$\mu_{\text{Cu}} + \mu_0 < \mu_{\text{CuO}} \quad (10)$$

$$2 \mu_{\text{Cu}} + \mu_0 < \mu_{\text{Cu2O}} \quad (11)$$

$$\mu_{\text{Ba}} + \mu_0 < \mu_{\text{BaO}} \quad (12)$$

10 15 などを検討する必要がある(例えば、式(12)はBaOが析出しないという条件である)。本実施形態では第一段階として、式(10)、(11)、および(12)中の<を=として近似した。これはCuO、Cu<sub>2</sub>O、およびBaOの析出が共存し得るという条件に相当し、以下ではBaO析出共存条件と呼ぶ。

20 Sm 1 2 3 / B Z O界面についても、同様に式(1)は次のように整理することができる。

$$E_f = 1/2 \{ E_{\text{SmBa6Cu4Zr3O16}} - E_{\text{SmBa2Cu3O6}} - 3 E_{\text{BaZrO3}} - (\mu_{\text{Cu}} + \mu_{\text{Ba}} + \mu_0) \} \quad (13)$$

ここでもBa、Cu、Oの化学ポテンシャルが未知数として残るので、Sm 1 2 3 / Mg O界面の場合と同様に、BaO析出共存条件による近似を行った。

25 (計算結果)

計算結果のうち、界面エネルギーの値が表1に示されている。表1から分かるように、Sm 1 2 3 / B Z Oの界面エネルギーは、Sm 1 2 3 / Mg Oの場合に比べて1/3程度の0.79 J/m<sup>2</sup>となり、顕著な差が生じている。

表 1： 界面エネルギーの計算結果 (BaO析出共存条件)

	界面の構成	界面の原子配置	界面エネルギー (J/m <sup>2</sup> )
	Sm123/MgO	Ba on Mg	2.25
	Sm123/MgO	Ba on O	2.74
5	Sm123/BZO	Ba in BZO	0.79
	BZO/MgO	Zr on O	1.12

他方、第一原理計算によって最適化した界面の原子構造の緩和後の状態が、Sm123/MgO界面 (Ba on Mgの場合) と Sm123/BZO界面について、それぞれ図 1 B と図 2 B に示されている。界面の原子構造を緩和前と緩和後で比較すれば、Sm123/MgOの場合では、界面で同符号のイオン (MgO中のMg<sup>2+</sup>とSm123中のBa<sup>2+</sup>) が近くなり過ぎるので、お互いに避け合うように大きく緩和している (すなわち、界面では元の完全結晶に較べて大きく歪んでいる)。

しかし、Sm123/BZOの場合、界面におけるBaO面上のBaとOがほぼ同一面上に載るように緩和し、かつ緩和後の面間隔はBZOの完全結晶におけるものに近い。すなわち、初期位置を設定した後に求めた安定構造において、Sm123終端のBa層がBZO中のBaO層とほぼ等しくなり、あたかもBZO中のBaO面であるかのようにZrO<sub>2</sub>面ときれいにつながっている。換言すれば、Sm123とBZOはその界面においてBaO層を共有していると考えることができる。

完全結晶における原子位置を基準にして界面近傍における原子位置の変位を次の式 (14) によって定義し、完全結晶からの歪みの程度が数値化された。  
完全結晶における原子位置からの変位 (%) = { (緩和後の原子間距離 - 緩和前の原子間距離) / 緩和前の原子間距離 } × 100 (14)

図 3 A と図 3 B において、Sm123/MgO界面と Sm123/BZO界面の場合における歪みの程度がグラフ化されて示されている。これらのグラフにおいて、横軸には図 1 A、図 1 B、図 2 A、および図 2 B においてそれぞれ矢印で示した原子の組を記し、縦軸にその変位が表わされている。Sm123/MgO



では界面付近での変位が $-1.3 \sim 5.3\%$ の範囲にあって大きいのに対して、 $\text{Sm}_{123}/\text{BZO}$ 界面では変位が $-1.1 \sim 4.1\%$ の範囲にあって小さい。 $\text{Sm}_{123}/\text{BZO}$ 界面の場合、界面の $\text{BaO}$ 層の位置を $\text{BZO}$ の完全結晶を基準にとれば、変位は $-0.7 \sim 4.1\%$ とさらに小さくなり、 $\text{Sm}_{123}/\text{BZO}$ 界面の原子構造の乱れが少ないことがよく分かる。 $\text{Sm}_{123}/\text{MgO}$ 界面のもう一つの場合 ( $\text{Ba on O}$ ) についても、界面において構造の乱れの大きいことが確認されている。このように、 $\text{Sm}_{123}/\text{BZO}$ の界面エネルギーが低いことは、第一原理計算によって描かれた界面の原子構造の乱れが少ないこととも対応している。

10 逆に、 $\text{Sm}_{123}/\text{MgO}$ 界面の計算結果は、もし実際の格子定数が適合していたとしても、これらの物質の組合せでは界面エネルギーのうちの化学的な項が大きく残ることを示している。すなわち、基板または中間層として目的薄膜に格子定数が適合する材料を選択したからと言って、必ずしも薄膜に対する界面エネルギーが低くなるとは言えない。したがって、格子定数だけを考慮して下地材料  
15 を選択しても、その界面が安定な構造をとることができるかどうかは分からず、本発明で示したような、中間層材料の選択方法が重要となる。

$\text{BZO}/\text{MgO}$ 界面についても同様にして界面エネルギーを算出することができる。その界面モデルと界面エネルギーの計算結果について、次に簡単に述べる。各物質の結晶構造から考えて、次のように設定がなされた。すなわち、積層順序  
20 が、

$\text{BZO}/\text{MgO}$ に関して： バルク ( $\text{MgO}$ )  $- \text{MgO}$ 面  $+ \text{ZrO}_2$ 面  $- \text{バルク} (\text{BZO})$

であり、界面内の原子配置は $\text{BZO}$ 中の $\text{Zr}$ が $\text{MgO}$ 中の $\text{O}$ の直上にある場合 ( $\text{Zr on O}$ ) が設定された。その界面エネルギーの計算結果は $1.12 \text{ J/m}^2$   
25 と小さく、この結果も表1に示されている。また、この界面モデルから導かれた最適構造においても、単体の完全結晶における理想的原子位置からの変位が小さいことが確認されている。

以上のように、 $\text{BZO}$ 中間層によって $\text{MgO}$ 基材上の $\text{Sm}_{123}$ 膜のエピタキシー性が向上する要因として挙げた界面エネルギーが第一原理計算によって算出

し得ることが示され、その計算結果は前述の日本金属学会誌第66巻（2002）第320－328頁の実験結果と符号することが分かった。

＜まとめと展開＞

Sm123/MgOおよびSm123/BZOという複雑な化合物の異種界面について、その界面エネルギーが定量化された。界面における過剰の化学ポテンシャルの項についてBaO析出共存条件で近似計算し、Sm123/BZOの界面エネルギーが $0.79 \text{ J/m}^2$ で、BZO/MgOの界面エネルギーが $1.12 \text{ J/m}^2$ であり、いずれもSm123/MgOの界面エネルギーの2.25または $2.74 \text{ J/m}^2$ に較べて十分小さい値が得られた。

これらの計算結果は、MgO基材上の中間層材料としてBZOを選択することによりSm123のエピタキシー性が向上する実験結果と符号する。このように、原子層を考慮した中間層を含む積層構造を想定して、中間層/基材の界面エネルギー $E_a$ と目的薄膜/中間層の界面エネルギー $E_b$ とを算出し、さらにこの積層構造から中間層を除いた積層構造において薄膜/基材における界面エネルギー $E_c$ を算出し、 $E_a < E_c$ かつ $E_b < E_c$ を満たす中間層が薄膜および基材の両方に適合すると判定することができる。

今回選択した中間層材料BZOは、基材MgOと薄膜Sm123の両方に対して界面エネルギーを低下させる作用を生じる。MgOに対してはBZO中のZrO<sub>2</sub>層が重要な役割を果たし、Sm123に対してはBZO中のBaO層が重要な役割を果たしている。したがって2種類以上の原子層を含む化合物に注目して、目的薄膜および基材の両方に対して界面エネルギーを低下させられると思われる原子層を含む中間層を想定して界面エネルギーを算出してみればよい。

また、本発明者らは、これまでは結晶学的考察から、ペロブスカイト型構造を有するBZOと岩塩型構造を有するMgOとが連続した界面構造をとることが可能であると予想してきた。本実施形態においては、その界面エネルギーが小さいことを定量化することできた。すなわち、界面エネルギーを低下させる方法の一つとして、酸化物が金属イオンを囲む酸素イオンで形成される配位多面体を含むとみなした時、この配位多面体の頂点の酸素イオンがその界面を挟んで連結することが可能な物質間の組合せが好ましい。

本実施形態の発展として、界面において近似した過剰の化学ポテンシャルの項については、析出共存し得るさらなる種々の化合物についての計算を進めることによって、各原子のとり化学ポテンシャルの範囲を追い込み、界面エネルギーの値としてその精度を高めることができる。

- 5        また、本実施形態では界面エネルギーの計算の過程において格子定数を合わせるという操作を行っているので、格子不整合による幾何学的なエネルギー項、または幾何学的な項を含めた全界面エネルギーとしては未だ十分ではないものの、本実施形態で示した内容を応用すれば、例えば次のようにして全界面エネルギーを算出する方法が考えられる。すなわち、実際の界面では、格子定数差によって
- 10        面内の幾何学的配置が少しずつずれていく場合が考えられる。本実施形態では、 $\text{Sm}_{1/2}\text{O}_3/\text{MgO}$  界面において、界面内での原子配置を  $1/2$  格子ずつずらした二つの場合を計算したが、同様に界面内の原子配置をずらした代表的な場合の界面モデルを複数設定し、その界面エネルギーの計算結果を予想される頻度に応じて加算平均すればよい。
- 15        なお、本実施形態では、界面エネルギーの算出方法として、第一原理計算バンド法のみを使って実施した。しかし、界面エネルギーを算出するために利用できるのものであれば、第一原理計算バンド法の計算過程の中で、必要に応じて熱力学的データを援用することもできる。第一原理計算バンド法の他にも、例えば、
- 20        より多くの原子を含むスーパーセルについて計算するために、経験的ポテンシャルを仮定した計算手法を用いることもできる。

#### 産業上の利用可能性

- 25        以上のように、本発明によれば、基材上に中間層を介して目的薄膜を形成する場合に、より適切な中間層材料の選択が可能になり、より良質の薄膜を形成し得る方法を提供することができる。

## 請求の範囲

1. 基材上に中間層を介して薄膜を形成する方法において、

5 前記基材と前記中間層との界面Aの界面エネルギー $E_a$ および前記中間層と前記薄膜との界面Bの界面エネルギー $E_b$ を算出し、

前記中間層が存在しない状態における前記基材と前記薄膜との界面Cの界面エネルギー $E_c$ を算出し、そして

$E_a < E_c$ かつ $E_b < E_c$ の条件を満たす中間層材料を選択することを特徴とする薄膜形成方法。

10 2. 前記界面エネルギー $E_a$ と $E_b$ のいずれもが $2\text{ J/m}^2$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の薄膜形成方法。

3. 前記界面エネルギー $E_a$ 、 $E_b$ 、および $E_c$ の各々は、第一原理計算バンド法によって界面を含む結晶のエネルギー $E_d$ と構成元素の化学ポテンシャルを考慮した完全結晶のエネルギー $E_p$ を算出した後に、 $E_d - E_p$ として算出されることを特徴とする請求項1に記載の薄膜形成方法。

4. 前記界面AとBの少なくとも一方において、その界面の両側の物質は共通して含む特定の原子層をその界面において共有し、これによってその界面エネルギーが低減されることを特徴とする請求項1に記載の薄膜形成方法。

20 5. 前記界面AとBの少なくとも一方において、前記界面Cに比べて小さい結晶格子定数差を有することによって、その界面エネルギーが低下させられることを特徴とする請求項1に記載の薄膜形成方法。

25 6. 前記中間層材料は2種以上の原子層を含む積層結晶構造を有する酸化物であって、前記原子層の一種は前記界面エネルギー $E_c$ に比べて前記界面エネルギー $E_a$ を低下させる原子層であり、前記原子層の他の一種は前記界面エネルギー $E_c$ に比べて前記界面エネルギー $E_b$ を低下させる原子層であることを特徴とする請求項1に記載の薄膜形成方法。

7. 前記中間層材料はペロブスカイト型の結晶構造を有することを特徴とする請求項1に記載の薄膜形成方法。

8. 前記中間層材料の前記酸化物が金属イオンを囲む酸素イオンで形成され

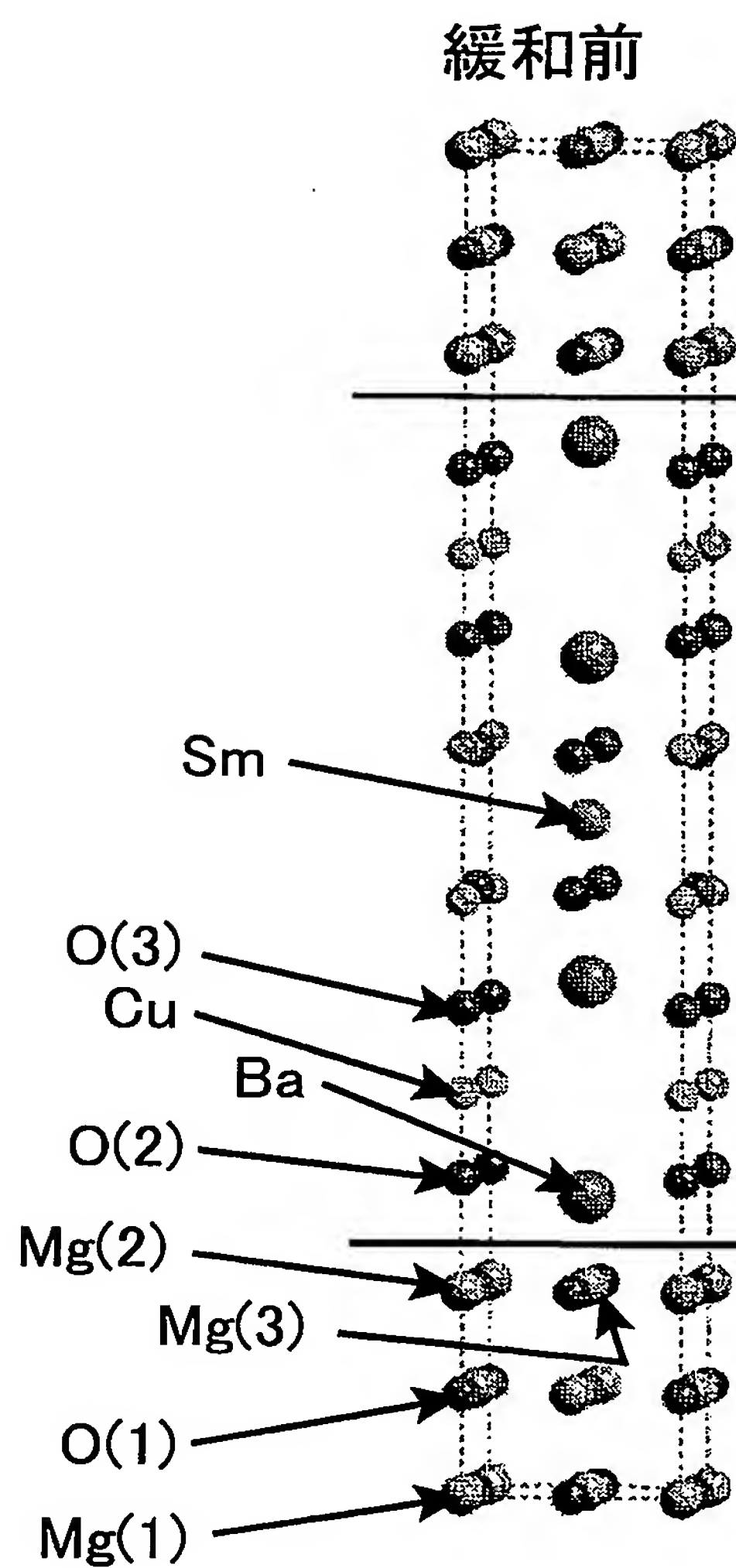


る配位多面体を含んでいるとみなすときに、前記界面AとBの少なくとも一方の界面において、それらの酸素イオンがその界面の他方の物質とも結合していることを特徴とする請求項6に記載の薄膜形成方法。

5 9. 前記基材が岩塩型の結晶構造を有することを特徴とする請求項6に記載の薄膜形成方法。

10. 前記基材が $MgO$ であり、前記中間層材料が $BaZrO_3$ であり、そして前記薄膜が $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-y}$ であって、ここでREは少なくとも1種以上の希土類元素を表わすことを特徴とする請求項1に記載の薄膜形成方法。

FIG.1A



MgO

MgO 面

BaO 面

Sm123

BaO 面

MgO 面

MgO

FIG.1B

緩和後

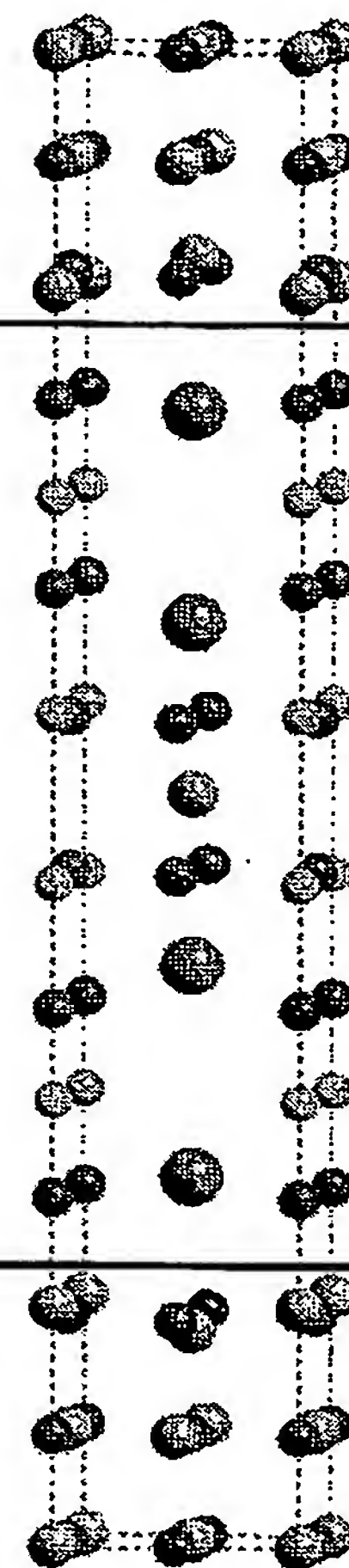


FIG.1A

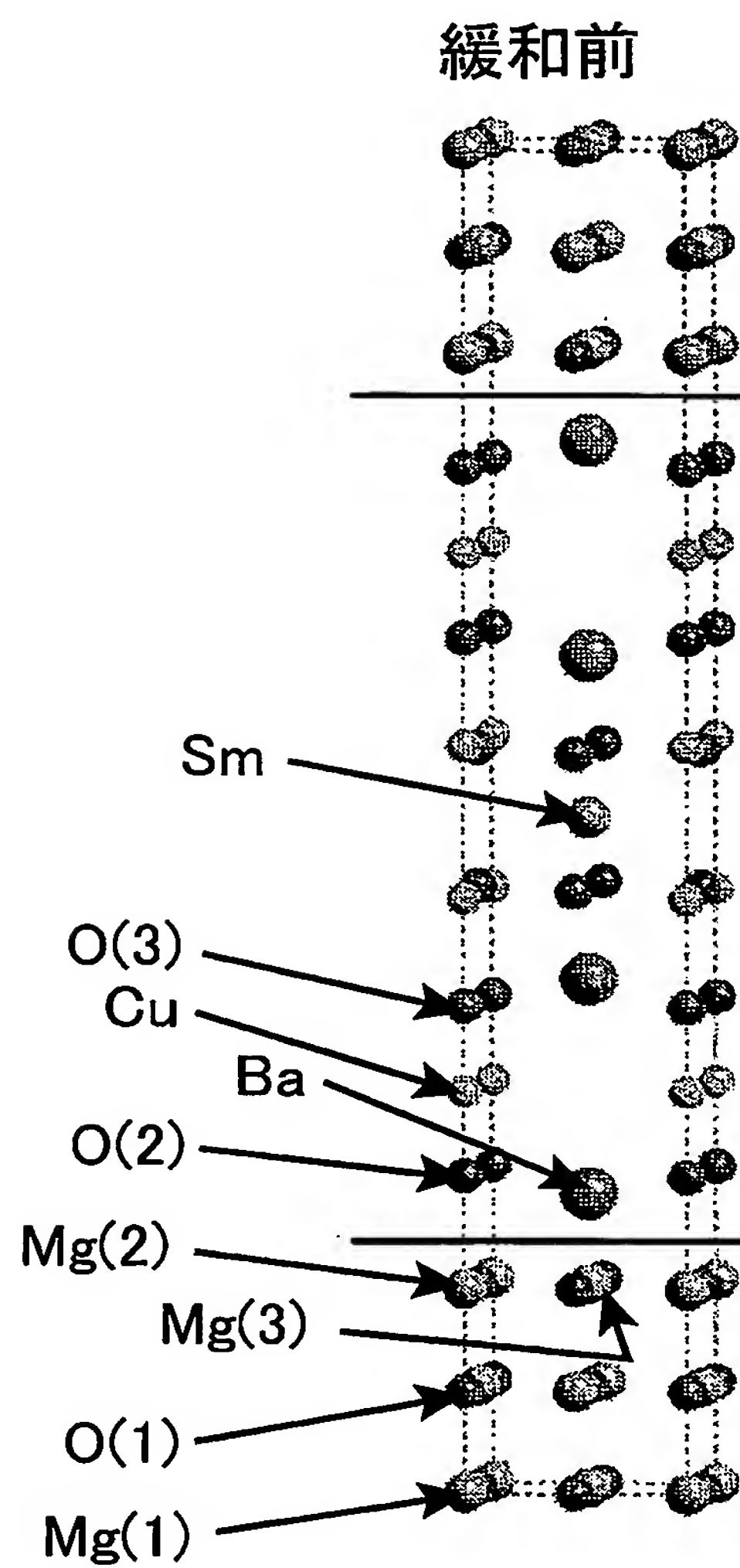


FIG.1B

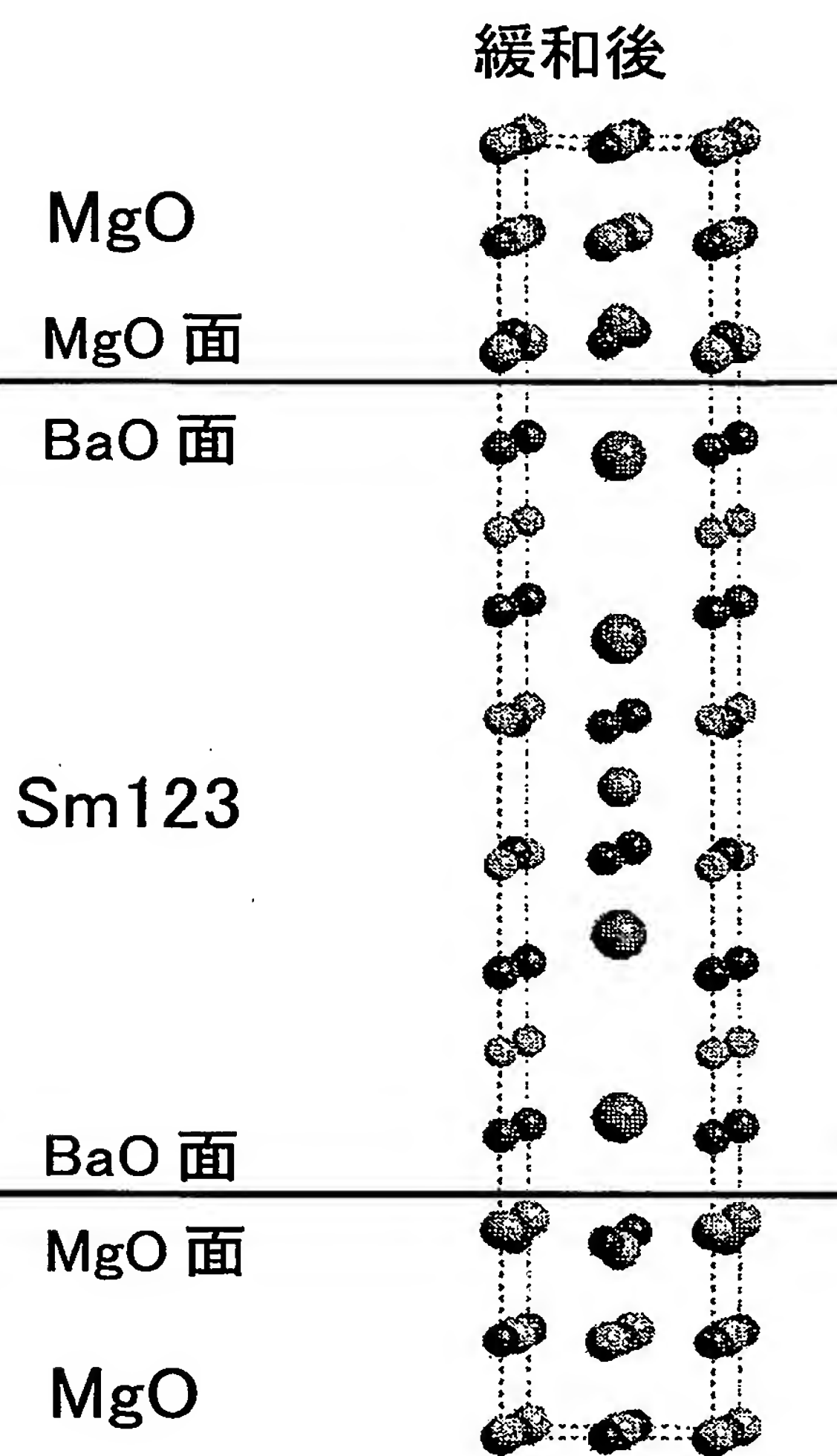


FIG.3A

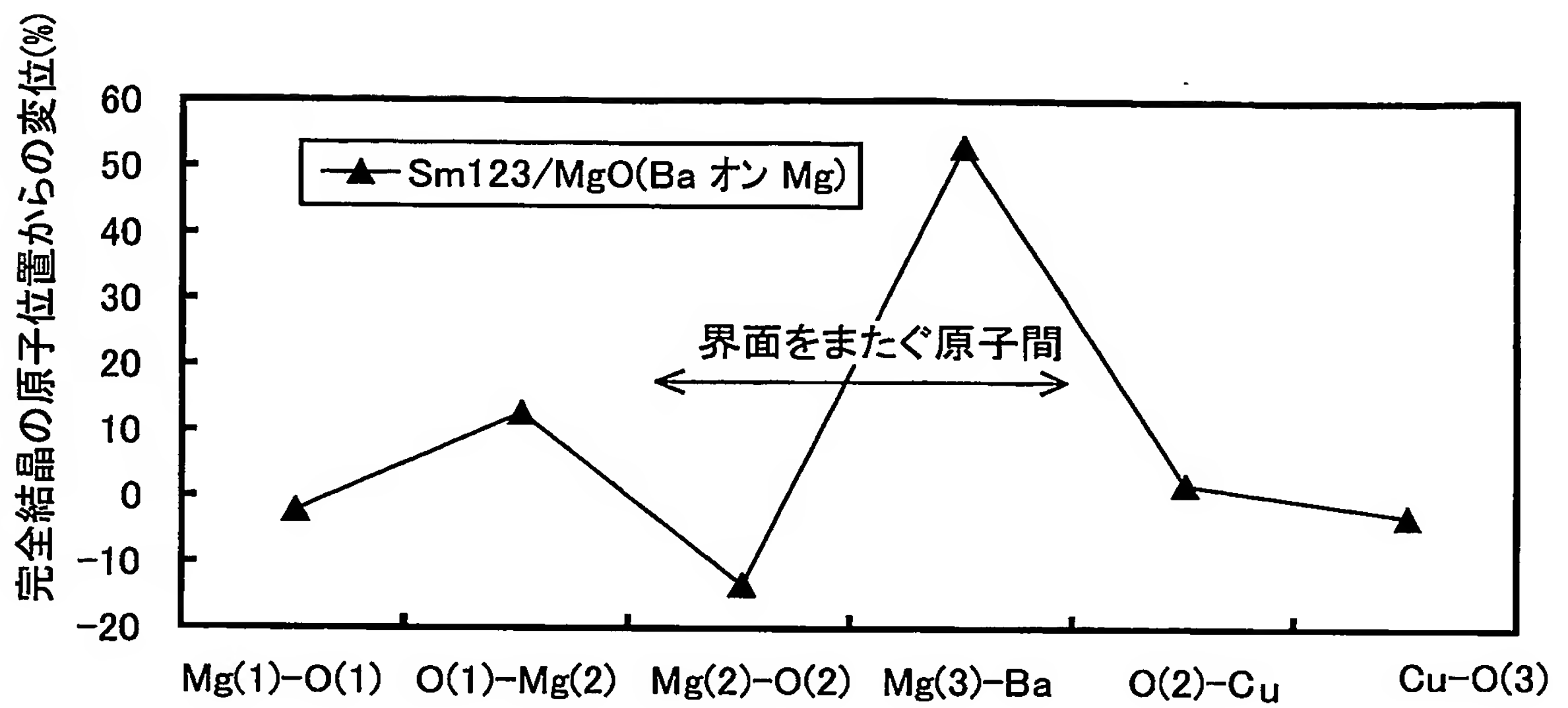
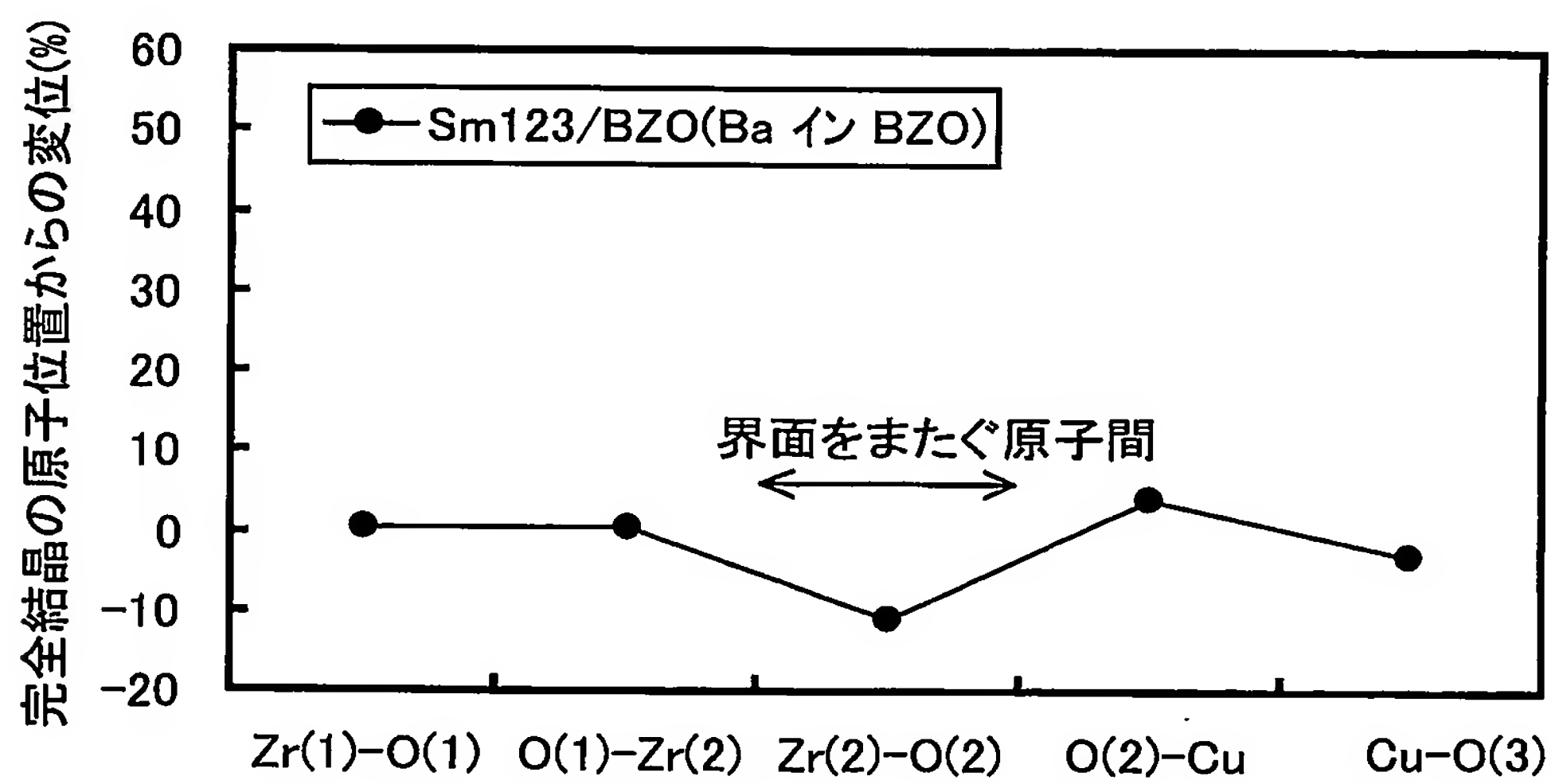


FIG.3B





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/13887

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C30B29/22, H01L39/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C30B29/22, H01L39/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI, JSTPlus (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Katsuya HASEGAWA et al., "Laser Jochakuho ni yoru SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> Maku no Sakusei to sono Men'nai Haikosei Kojo", Nippon Kinzoku Gakkaishi, 20 April, 2002 (20.04.02), Vol.66, No.4, pages 320 to 328; page 326, left column, line 23 to page 327, right column, line 34	1-10
A	US 5607899 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES LTD.), 04 March, 1997 (04.03.97), & JP 7-291626 A & EP 669411 A2	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 January, 2004 (06.01.04)

Date of mailing of the international search report  
20 January, 2004 (20.01.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. C30B29/22, H01L39/24		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. C30B29/22, H01L39/24		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI, JSTPlus (JOIS)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	長谷川勝哉 ほか, レーザ蒸着法によるSmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> 膜の作製とその面内配向性向上, 日本金属学会誌, 2002. 04. 20, Vol. 66, No. 4, pp. 320-328 第326頁左欄第23行-第327頁右欄第34行	1-10
A	US 5607899 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES LTD.) 1997. 03. 04 & JP 7-291626 A & EP 669411 A2	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「T」 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 06. 01. 04	国際調査報告の発送日 20. 1. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 横山 敏志 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 2927 